

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 2:

C 10 M 1-32

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 10 M 1-38



DT 25 24 543 A1

11

Offenlegungsschrift 25 24 543

21

Aktenzeichen: P 25 24 543.6

22

Anmeldetag: 3. 6. 75

43

Offenlegungstag: 18. 12. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

7. 6. 74 Großbritannien 25341-74

54

Bezeichnung: Bakterizid wirkender Zusatz für Öl-in-Wasser-Emulsionen

71

Anmelder: Exxon Research and Engineering Co., Linden, N.J. (V.St.A.)

74

Vertreter: Uexküll, J.-D. Frhr.v., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Stolberg-Wernigerode, U. Graf zu, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

72

Erfinder: Runge, Gerhard Berthold, 2071 Hoisbüttel

DT 25 24 543 A1

UEXKÜLL & STOLBERG

2 HAMBURG 52

BESELERSTRASSE 4

PATENTANWÄLTE

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL

DR. ULRICH GRAF STOLBERG

DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE

2524543

Exxon Research and
Engineering Company

(Prio: 7. Juni 1974

GB 25341/74 - 12325)

Linden, N.J./V.St.A.

Hamburg, 2. Juni 1975

**Bakterizid wirkender Zusatz für Öl-in-Wasser-
Emulsionen**

Die Erfindung betrifft synergistisch wirksame bakterizide Gemische und Konzentrate für Öl-in-Wasser-Emulsionen, die als hydraulische Öle, als anti-korrosive Zusammensetzungen und in Metallbearbeitungsverfahren verwendet werden können.

Öl-in-Wasser-Emulsionen werden in großem Umfang für viele Zwecke verwendet. Sie finden zum Beispiel in Metallbearbeitungsverfahren Anwendung, zum Beispiel bei der mechanischen Bearbeitung (das heißt unter Bildung von Metallspänen, Metallstaub usw.) und beim Formen (das heißt ohne die Bildung von Metallspänen, Metallstaub usw.). Die Emulsionen werden normalerweise nach ihrer Anwendung gesammelt (oder die wässrigen und Ölphasen, wenn eine Trennung erfolgte) und nach der Entfernung des Metalls und der Re-Emulgierung, falls eine Phasentrennung eingetreten war, wiederverwendet.

Bei längerer Verwendung der Emulsion, insbesondere bei Metallbearbeitungsverfahren, in denen die Emulsion viele Male wieder

509851/0994

verwendet wird, tritt eine mikrobielle Verunreinigung ein. Die Auswirkungen dieser Verunreinigung sind bekannt, insbesondere bei Metallbearbeitungsverfahren. Zum Beispiel können sich die Emulsionen verfärben, es kann ein unangenehmer Geruch erzeugt werden, und es kann aufgrund eines Abfalls im pH-Wert der Emulsion ein Korrosionsproblem auftreten. Auch die Stabilität der Emulsion kann beeinträchtigt werden und die hierdurch verursachte Vergrößerung der Tröpfchen kann sich nachteilig auf die Lebensdauer der Metallbearbeitungsvorrichtung und die zu bearbeitende Oberfläche des Metalls auswirken.

Bisher hat man versucht, diese Emulsionen durch die Verwendung eines wasserlöslichen Bakterizids gegen bakterielle Zersetzung zu schützen. Doch obwohl einige dieser Bakterizide ziemlich wirksam sind, können sie beim Bedienungspersonal der Vorrichtung zu einer Hautreizung führen. Außerdem können sie eine solche Toxizität besitzen, daß durch gesetzliche Bestimmungen eine Maximalkonzentration in der Emulsion festgelegt wird, die für eine wirksame bakterizide Wirkung nicht ausreichen kann.

Erfindungsgemäß enthält das bakterizide Gemisch für die Verwendung in Metallbearbeitungsverfahren, als die Korrosion verhindernde Zusammensetzung oder als hydraulisches Öl mindestens ein wasserlösliches Bakterizid (A) und mindestens ein öllösliches (aber im wesentlichen wasserunlösliches) Bakterizid (B), wobei

509851/0994

das Gewichtsverhältnis (A) zu (B) größer als 1:1 aber geringer als 20:1 ist.

Überraschenderweise hat man gefunden, daß beide Arten von Bakteriziden in den angegebenen Verhältnissen zu einem unerwarteten synergistischen Effekt führen, zum Beispiel, wenn sie in einer wässrigen Schmierölemulsion für die Metallbearbeitung verwendet werden. Normalerweise wird die vorteilhafteste Wirkung bei einem Verhältnis von 5:1 bis 15:1 und insbesondere von 9:1 bis 12:1 erzielt.

Als wasserlösliche Bakterizide werden erfindungsgemäß vorzugsweise solche verwendet, die Formaldehyd freisetzen. Beispiele hierfür sind: 1,3,5-Trialkyl-hexahydro-(s)-triazine, deren Alkylgruppen (vorzugsweise C_1 bis zu C_5 oder C_6 , oder Cycloalkylgruppen) gleich oder verschieden sein können. Beispiele sind die Triäthyl-, die Diäthyl-mono-n-butyl- und Monoäthyl-di-n-butyl-Verbindungen. Es kann auch eine oder mehrere der Alkylgruppen eine hydroxysubstituierte Alkylgruppe sein. Besonders geeignet ist Hexahydro-1,3,5-tris-(2-hydroxyäthyl)-(s)-triazin. Ein Gemisch aus einem durch eine Arylgruppe substituierten Methanol (zum Beispiel Benzylalkohol) und einem Halogenalkyl-acyl-aminomethan stellt ebenfalls ein wirksames Formaldehyd freisetzendes Gemisch dar.

509851/0994

Andere verwendbare wasserlösliche Bakterizide sind solche, die keinen Formaldehyd freisetzen, zum Beispiel 1,2-Benzisothiazolon; 6-Acetoxy-2,4-dialkyl-m-dioxane, insbesondere die Dimethyl- und Diäthylverbindungen; 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on und/oder 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on; das Natriumsalz von 2-Pyridin-N-oxid-thion und 12-Mercapto-pyridin oder dessen Alkalimetall- oder Ammoniumsalze.

Das bevorzugte öllösliche, im wesentlichen wasserunlösliche Bakterizid ist eine phenolische Verbindung, insbesondere 2-Phenylphenol. Diese Verbindung löst sich in Wasser von 25°C nur in einem Verhältnis von etwa 1:6000. Im allgemeinen beträgt die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäß verwendeten öllöslichen Bakterizide bei 25°C normalerweise nicht mehr als ein Teil in 3000 Teilen Wasser. Andere Beispiele für phenolische Bakterizide sind o-Benzyl-p-chlorphenol, Chlor-2-phenylphenol und Laurylpentachlorphenol. Weniger bevorzugt sind Chlorkresole, wie m-Chlor-p-kresol.

Ein sehr wirksames Gemisch besteht aus 45 Gew.% Hexahydro-1,3,5-tris-(2-hydroxyäthyl)-(s)-triazin, 45 Gew.% 1,2-Benzisothiazolon und 10 Gew.% der öllöslichen Verbindung. In Gewichtsteilen entspricht dies im wesentlichen dem Verhältnis 1:1:0,2 bei einem Verhältnis wasserlöslicher Verbindungen zu öllöslichen Verbindungen von 10:1. Andere geeignete Gemische dieser

509851/0994

Verbindungen sind solche im Verhältnis 7:1 oder 14:1. Vorteilhaft ist auch ein Gemisch aus dem genannten Triazin, dem Natriumsalz von 2-Pyridin-N-oxid-thion und der öllöslichen Verbindung, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 7:3:1, was einem Verhältnis der wasserlöslichen Verbindungen zu den öllöslichen Verbindungen von 10:1 entspricht. Ein anderes zweckmäßiges Gemisch besteht aus dem genannten Triazin, der genannten phenolischen Verbindung und einem Gemisch aus (a) 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on und (b) 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, wobei das Gewichtsverhältnis Triazin zu phenolischer Verbindung zu Gemisch (a plus b) vorteilhaft 8-10:1:0,5-1 beträgt.

Die Erfindung umfaßt auch ein Konzentrat zur Bildung einer wässrigen Schmierölemulsion für die Metallbearbeitung, die 0,25 bis 5 Gew.%, insbesondere 0,5 bis 2,0 Gew.% und vorzugsweise 0,9 bis 1,5 Gew.% des Zusatzgemisches, gelöst oder dispergiert in 99,75 bis 95 Gew.%, insbesondere 99,5 bis 98 Gew.% und vorzugsweise 99,1 bis 98,5 Gew.% eines Trägers enthält, der im wesentlichen aus einem Mineralöl (zweckmäßig einem naphthenischen Öl, aber auch einem paraffinischen Öl) mit einer bevorzugten Viskosität von 30 bis 600 SSU bei 38°C und insbesondere von 30 bis 110 SSU besteht. Dieses Öl kann kleinere Mengen Emulgiermittel, zum Beispiel Petroleumsulfonate und Glykoläther, löslichmachende Mittel, wie Butylalkohol, Glykol,

509851/0994

und Ölsäure; Zusätze für extremen Druck, wie Phosphate, Zinkdialkyldithiophosphate, chlorierte Kohlenwasserstoffwachse und sulfurierte Verbindungen sowie Korrosionsinhibitoren, zum Beispiel solche vom Amintyp enthalten.

Die Erfindung umfaßt ferner ein Schmiermittel für Metallbearbeitungsverfahren, das im wesentlichen aus einer wässrigen Emulsion mit bis zu 10 Vol.%, zweckmäßig bis zu 5 Vol.% und insbesondere 0,5 bis 5 Vol.%, vorteilhaft 3 bis 4 Vol.% des zuvor genannten Konzentrates besteht. Die Anwendung dieser Mengen Konzentrat führt zu wässrigen Emulsionen, die bis zu insgesamt 5000 und zweckmäßig bis zu 2500 Teile Bakterizide je Million Teile enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis wasserlöslicher Verbindungen zu öllöslichen Verbindungen im angegebenen Bereich von 1:1 bis 20:1 liegt. Bei Verwendung der bevorzugten 3 bis 4 Vol.% des bevorzugten Konzentrats mit einem Gehalt von 0,9 bis 1,5 Gew.% machen die Bakterizide 270 bis 600 ppm aus. Die Erfindung umfaßt selbstverständlich nicht nur Emulsionen mit den angegebenen Gesamtmengen an Bakteriziden (im genannten Bereich von 1:1 bis 20:1), die wie zuvor angegeben aus den Konzentraten hergestellt wurden, sondern auch solche, die unter Verwendung der einzelnen bakterizid wirksamen Komponenten erhalten wurden.

509851/0994

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die in ihnen verwendeten wasserlöslichen Bakterizide A bis H sind sämtlich im Handel erhältlich, ebenso das öllösliche Bakterizid J.

Bei den Bakteriziden A und C handelt es sich im wesentlichen um die zuvor angegebenen spezifischen Hexahydro-tris-triazinverbindungen. B ist 1,2-Benzisothiazolan. Die Bakterizide D, E und F stellen sämtlich im Handel erhältliche bakterizide Hexahydro-triazin-derivate dar. G besteht aus dem oben genannten Formaldehyd freisetzenden Gemisch. H ist 6-Acetoxy-2,4-dimethyl-m-dioxan. Das öllösliche Bakterizid J besteht aus 2-Phenylphenol.

Der in den Beispielen genannte Warburg-Test wurde wie folgt durchgeführt: Unter Verwendung von Abwasser wird eine Emulsion hergestellt und in ein geschlossenes System gebracht, in dem KOH sämtliches Kohlendioxid absorbiert. Da Bakterien CO_2 erzeugen und O_2 verbrauchen, läßt sich anhand des Druckes die mikrobiologische Wirksamkeit feststellen. Die kleinste Konzentration an Konzentrat, welche die hergestellte Emulsion sicher während 100 Stunden gegen eine mikrobielle Zersetzung schützt (Druckabfall weniger als 20 mm) wird als kritische Konzentration (je niedriger desto besser) notiert. Bei dem ange-

509851/0994

wandten Test handelt es sich um einen Labortest (obgleich die erhaltenen Ergebnisse in einem in großem Maßstab durchgeführten Test in vollem Umfange reflektiert werden), so daß die verwendeten Emulsionen nur bis etwa 2 Vol.% des Konzentrats (Mineralöl, herkömmliche Zusätze und Bakterizide) enthalten.

Der Warburg-Test ist in der Literatur beschrieben, zum Beispiel in Werkstoffe und Korrosion, 1964, Nr. 1, Seiten 59 bis 63.

Die Keimzahl erhält man durch Herstellung einer Emulsion in der gleichen Weise wie für den Warburg-Test, aber nicht in einem geschlossenen System. In bestimmten Zeitabständen wird eine Probe entnommen und die Keimzahl festgestellt. Die Keimzahl wird gegen die Zeit aufgetragen. Diejenige Zeit, in der die kritische Anzahl von 10^6 Keimen je ml erreicht wird, wird registriert. Je länger der Zeitraum ist, bis diese Keimzahl erreicht wird, desto besser ist es.

Die in den Beispielen verwendete Grundzusammensetzung, der die Bakterizide zugefügt wurden, bestand zu einem größeren Teil (etwa 85 Gew.%) aus naphthenischem Mineralöl mit einer Viskosität von etwa 100 SSU bei 38°C , etwa 10 Gew.% Petroleum-sulfonaten und insgesamt etwa 5 Gew.% herkömmlichen löslich-machenden Substanzen, Zusätzen für extremen Druck und Korro-

509851/0994

sionsinhibitoren. In den Beispielen ist diese Zusammensetzung als "Grundzusammensetzung" bezeichnet.

Beispiel 1

In der Tabelle 1 sind für Vergleichszwecke die im Warburg-Test nur mit den wasserlöslichen Bakteriziden (a) gemäß bisheriger Praxis und die nur mit dem öllöslichen Bakterizid (b) erhaltenen Ergebnisse aufgeführt.

Die Tabelle 2 enthält die im Warburg-Test bei Verwendung erfindungsgemäßer Kombinationen erhaltenen Ergebnisse.

Unter der Tabelle 2 sind einige Vergleiche zwischen den Ergebnissen dieser Tabelle und der Tabelle 1 aufgeführt.

Andere Vergleiche können bezüglich der Gesamtmenge an aktivem Material (das heißt Bakterizid), die für die Erzielung annehmbarer Ergebnisse erforderlich ist, gemacht werden. Zum Beispiel sind 137 ppm A plus J ebenso wirksam wie 175 Teile A allein. Zu bemerken ist, daß J allein selbst in einer Menge von 200 ppm unwirksam ist. Auch D und J sind bei alleiniger Anwendung in einer Menge von 200 ppm unwirksam. Bei gemeinsamer Anwendung von nur 165 ppm beginnen jedoch zufriedenstellende Ergebnisse anzufallen.

509851/0994

Beispiel 2

Die Tabelle 3 zeigt die Wirkung eines zunehmenden Verhältnisses von wasserlöslichen zu öllöslichen Bakteriziden bis 20:1. Das Ergebnis ist nicht annehmbar.

Tabelle 4 zeigt die Wirkung der Erhöhung des Verhältnisses auf 1:1. Das Ergebnis ist wiederum nicht annehmbar. Aus der Tabelle geht auch hervor, daß, wenn die öllösliche Verbindung allein verwendet wird, selbst bei einer Konzentration von 2 Vol.% der Warburg-Test nicht erfüllt wird.

Tabelle 4

Grundzusammensetzung, Gew.%	99	99	99	99	98
A, Gew.%	1	0,9	0,5	-	-
J, Gew.%	-	0,1	0,5	1	2
kleinste Konzentration (Vol.%) um im Warburg-Test die 100- stündige Schutzdauer zu er- reichen	1,75	1,50	>2,00	>2,00	>2,00

Beispiel 3

Die Tabellen 5 und 6 geben die Ergebnisse von Keimzahlen-Tests wieder sowie die Ergebnisse aus im Warburg-Test in vorhergehenden Tabellen.

509851/0994

Beispiel 4

In der Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Anwendung einer 4 Vol.-% Emulsion in kontinuierlichem Betrieb bis zur Zersetzung wiedergegeben. Dieses Beispiel erläutert die Verwendung einer Emulsion in technischem Maßstab. Es ist ersichtlich, daß die Emulsionen mit einem Zusatz an erfindungsgemäßen Bakteriziden eine wesentlich größere Lebensdauer haben.

509851/0994

Tabelle 1

Wirksamkeit von Bakteriziden

Stunden bis zum Druckabfall von 20 mm im Warburg-Test

Grundzusammensetzung	Gew. %	99,0	75	50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	200
Bakterizid	Gew. %	1,0								
Bakterizid, ppm										
Emulsionskonzentration	Vol. %									
A	Std.		-	-	-	21	36	64	>100	>100
B	Std.		-	-	-	68	>100	>100	>100	>100
C	Std.		-	-	-	33	33	64	>100	>100
D	Std.		-	-	-	<20	<20	<20	<20	<20
E	Std.		-	-	-	<20	<20	<20	<20	<20
F	Std.		-	-	-	<20	<20	<20	<20	<20
G	Std.		-	-	-	<20	<20	22	24	25
H	Std.		-	-	-	<20	<20	<20	<20	<20
0,5 A + 0,5 B	Std.		35	49	>100	>100	>100	>100	>100	>100
0,7 A + 0,3 B	Std.		25	25	44	51	>100	>100	>100	>100
0,1 J (99,1 Grundzusammen- setzung) (10 ppm)	Std.		-	-	<20	<20	<20	<20	<20	<20
2,0 J (98 Grundzusammen- setzung) (200 ppm)										<100

509851/0994

509851/0994

Tabelle 2

Wirksamkeit der Kombination aus öl- und wasserlöslichen Bakteriziden

Stunden bis zum Druckabfall von 20 mm im Warburg-Test

Grundzusammensetzung	Gew. %	98,9							
Bakterizid	Gew. %	1,1							
Emulsionskonzentration	Vol. %	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	2,00		
Bakterizid, ppm		55	82	110	137	165	220		
A 1,0 Gew. %) J 0,1 Gew. %)	Std.	-	-	32	>100	>100	>100		
B 1,0 Gew. %) J 0,1 Gew. %)	Std.	27	44	>100	>100	>100	>100		
A 0,5 Gew. %) B 0,5 Gew. %) J 0,1 Gew. %)	Std.	42	>100	>100	>100	>100	>100		
D 1,0 Gew. %) J 0,1 Gew. %)	Std.			<20	<20	48	>100		

V r besserungen durch die Zugabe von 0,1 Gew. % J zu:

- A (1,0 Gew. %) kleinste Emulsionskonzentration für 100 Std. verringert von 1,75 auf 1,25 Gew. %
- B (1,0 Gew. %) kleinste Emulsionskonzentration für 100 Std. verringert von 1,25 auf 1,00 Gew. %
- A + B (0,5 + 0,5 Gew. %) kleinste Emulsionskonzentration für 100 Std. verringert von 1,00 auf 0,75 Gew. %
- D (1,0 Gew. %) bei einer Emulsionskonzentration von 2 Gew. % ist das 100 Std. Ergebnis nur mit 0,1 Gew. % J möglich (vergl. die letzte Zeile der Tabelle 1)

Tabelle 3

Stunden bis zum Druckabfall von 20 mm im Warburg-Test

Grundzusammensetzung	Gew. %	98,95			
Bakterizid	Gew. %	1,05			
Emulsionskonzentration	Vol. %	0,75	1,00	1,25	1,50
					1,75
Bakterizid, ppm		78	105	131	157
					183
A 1,0 Gew. %)	Std.	-	-	34	42
J 0,05 Gew. %)					>100
A 0,5 Gew. %)					
B 0,5 Gew. %)	Std.	42	68	-	-
J 0,05 Gew. %)					

Verschlechterung durch die Zugabe von nur 0,05 Gew. % J, das heißt bei einem Verhältnis von A:J oder (A+B):J von 20:1.

mit A (1,0 Gew. %) Die kleinste Konzentration verbleibt bei 1,75 Vol. %, jedoch werden bei 1,25 und 1,50 Vol. % schlechte Ergebnisse erhalten.

mit A + B (0,5 + 0,5 Gew. %) Die kleinste Konzentration stieg von 1,00 auf mindestens 1,25 Vol. %.

509851/0994

Tabelle 5

Grundzusammensetzung, Gew. %		99,0		98,9		98	
A	J	1,0		1,0		2,0	
Gew. %		-		0,1		-	
Gew. %							
ppm, Bakterizid		100	125 150 200	110 137 165 220		400	
Emulsionskonzentration, Vol. %		1,0	1,25 1,5 2,0	1,0 1,25 1,5 2,0		2,0	
Warburg-Test	Std.	21	36 64 >100	32 >100 >100 >100		<100	
Keimzahl, Std. bis 10 ⁶ Keime/ml		-	36 70 80	56 126 193 >250		< 24	

Tabelle 6

Grundzusammensetzung, Gew. %		99,0		98,9		98	
A	J	1,0		1,0		2,0	
Gew. %		-		0,1		-	
Gew. %							
ppm, Bakterizid		100	125 150 200	110 137 165 220		400	
Emulsionskonzentration, Vol. %		1,0	1,25 1,5 2,0	1,0 1,25 1,5 2,0		2,0	
Warburg-Test	Std.	<20	<20 <20 <20	<20 <20 48 >100		<100	
Keimzahl, Std. bis 10 ⁶ Keime/ml		7	7 7 11	24 24 70 150		< 24	

509851/0994

Tabelle 7

Wochen kontinuierlicher Betrieb bis zur Zersetzung

Test Nr.	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
<u>Grundzusammensetzung</u>					
Plus					
A 1,0 Gew. %	3	2	1	3	2
A 1,0 Gew. %) J 0,1 Gew. %)	8	8	-	-	-
A 0,5 Gew. %) B 0,5 Gew. %) J 0,1 Gew. %)	-	-	10	10	10
J 1,0 Gew. %	<1	<1	<1	<1	<1

509851/0994

Patentansprüche

1. Bakterizid wirksamer Zusatz für Metallbearbeitungs- oder korrosionshemmende Zusammensetzungen oder hydraulische Öle, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens ein wasserlösliches Bakterizid (A) und mindestens ein öllösliches Bakterizid (B) enthält, wobei das Gewichtsverhältnis der Gesamtbestandteile (A) zu den Gesamtbestandteilen (B) größer als 1:1 aber geringer als 20:1 ist.
2. Zusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis 5:1 bis 15:1, vorzugsweise 9:1 bis 12:1 beträgt.
3. Zusatz nach Anspruch 1 in Form eines Konzentrats, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,25 bis 5,0 Gew.% einer Mischung nach Anspruch 1 oder 2 gelöst oder dispergiert in 99,75 bis 95 Gew.% eines Trägers aus einem Mineralöl enthält, der gegebenenfalls eine oder mehrere bekannte Emulgiermittel, löslichmachende Mittel, Zusätze für extremen Druck und Korrosionsinhibitoren enthält.
4. Zusatz nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,9 bis 1,5 Gew.% der Mischung in 99,1 bis 98,5 Gew.% des Trägers enthält.

509851/0994

5. Zusatz nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bakterizid (A) aus einer Formaldehyd freisetzenden Verbindung besteht.
6. Zusatz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bakterizid (A) aus 1,3,5-Trialkyl-hexahydro-(s)-triazinen oder Hexahydro-1,3,5-tris-(2-hydroxyalkyl)-(s)-triazinen, vorzugsweise Hexahydro-1,3,5-tris-(2-hydroxyäthyl)-(s)-triazin oder 1,2-Benzisothiazolon besteht.
7. Zusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bakterizid (A) außerdem 1,2-Benzisothiazolon enthält.
8. Zusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bakterizid (A) außerdem das Natriumsalz von 2-Pyridin-N-oxid-thion enthält.
9. Zusatz nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das öllösliche Bakterizid (B) aus einer phenolischen Verbindung, vorzugsweise o-Benzyl-p-chlorphenol, Chlor-2-phenylphenol oder 2-Phenylphenol besteht.
10. Die Verwendung der Zusätze nach Anspruch 1 bis 9 zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen für Metallbearbeitungsverfahren mit einem Gehalt von bis zu 5000 ppm der Bakterizide (A) und (B).

509851/0994

11. Die Verwendung der Zusätze nach Anspruch 1 bis 9 zur Herstellung von Emulsionen gemäß Anspruch 10 mit einem Gehalt bis zu 2500 ppm, vorzugsweise 270 bis 600 ppm der Bakterizide (A) und (B).

sch:kö

509851/0994